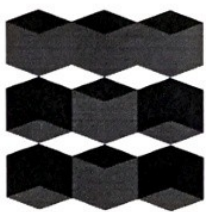
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Инженерная школа ядерных технологий
Отделение ядерно-топливного цикла
18.05.02 «Химические технологии материалов современной энергетики»

Переработка ильменитового концентрата Туганского месторождения

Отчет об учебно-исследовательской работе студента

Выполнил студент гр. 0402	подпись	10.01.2024 дата	Н.А. Загрибельный
Проверил Доцент ОЯТЦ, ТПУ	подпись	09.01.2024 дата	С.П. Журавков

Томск – 2024

РЕФЕРАТ

Учебно-исследовательская работа студента 29 страниц, 7 рисунков, 2 таблицы, 11 источников.

Ильменитовый концентрат, солянокислые растворы, сернокислые растворы.

Объектом исследования является ильменитовый концентрат Туганского месторождения.

Целью исследовательской работы является разделение хлорсодержащих соединений титана и железа из солянокислых растворов.

В процессе работы проводился поиск и анализ существующих методов выделения оксида титана из титансодержащих руд.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Ильменитовый концентрат представляет собой минеральную руду, состоящую в основном из оксидов железа (II) и (III) и оксида титана (IV), также в нём присутствуют оксиды алюминия, кремния, циркония и др. Особый интерес для изучения представляет извлечение оксида титана (IV).

Четырехвалентный оксид титана является белыми кристаллическими диамагнитным веществом, способными образовывать несколько полиморфных модификаций. Так, у диоксида титана известны три полиморфные модификации: рутил, анатаз и брукит [1].

Для переработки оксида титана из ильменитового концентрата на данный момент используются 3 основных метода: сульфатный, хлоридный и фторидный. Первый способ является не перспективным вследствие больших затрат серной кислоты и сложности утилизации отходов процесса. Проблема хлоридного способа состоит в тяжелой предварительной обработке и разделении хлорид содержащих соединений титана и железа. Фторидный способ является самым эффективным, так как его себестоимость мала, имеет малое количество отходов и наиболее чистый оксид титана.

Основная часть титана расходуется на нужды авиационной и ракетной техники и морского судостроения, в основном для подводного флота. В сплавах железа используется в качестве легирующей добавки и раскислителя. Технический титан идёт на изготовление ёмкостей. Из соединений титана практическое значение имеют оксиды, галогениды, а также силициды, используемые в технике высоких температур [2].

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Рудный и химический состав Туганского месторождения ильменит-цирконовых песков

Туганское месторождение расположено в 40 км северо-восточнее г. Томск (Рисунок 1)

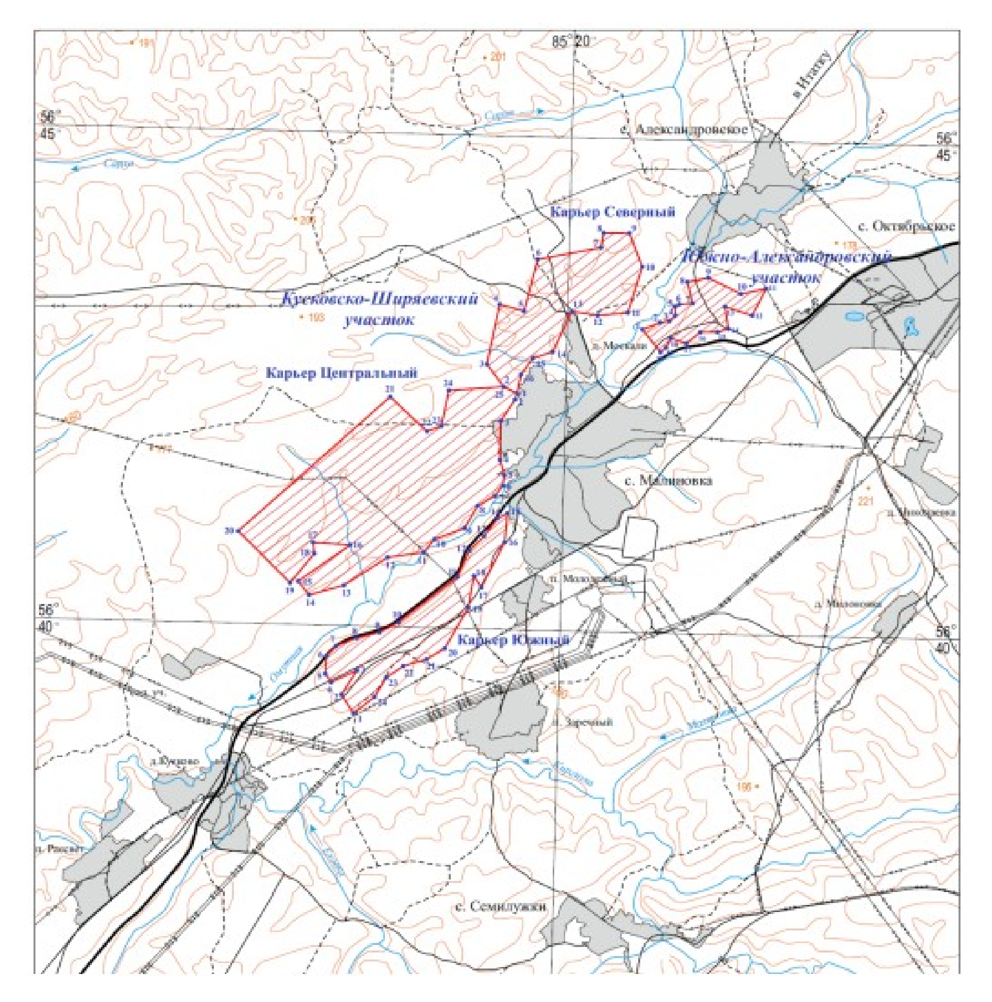


Рисунок 1 – Обзорная схема участков распределенного фонда недр Туганского месторождения [3]

Тяжёлая фракция песков на (80 – 90) % состоит из ильменита, лейкоксена, рутила и циркона. Присутствуют дистен, ставрольт, анатаз, эпидот, реже амфиболы, пироксены,

магнетит и др. Минеральный состав пород имеет равномерный характер распределения рудных компонентов на фоне достаточно хорошей сортированности песков.

Тяжёлая фракция и коллективтивный концентрат месторождения, кроме ильменита, циркона и лейкоксена содержит примеси рутила, моноцита, хромпикотита, касситерита и ксенотима, трудно отделяющихся от основных минералов, но содержащих радиоактивные и ценные редкие и редкоземельные элементы.

При использовании метода разделения – магнитной сепарации, наиболее просто отделяется ильменит, содержащий минимальное количество ценных примесей. В немагнитную фракцию, большую часть которой составляют циркон и лейкоксен, остаются радиоактивный монацит и основная часть примесных минералов, содержащих элементы-примеси: олово, хром, скандий, кобальт, тантал и редкоземельные металлы.

В главных рудных минералах присутствуют также большое количество ценных элементов-примесей (Рисунок 1). В ильмените к последним относятся церий, ниобий, тантал, скандий, иттрий, иттербий. Циркон обогащён гафнием, скандием, церием, иттрием, иттербием и лютецием. Лейкоксен в повышенных количествах содержит скандий, тантал, ниобий, лантан, церий, иттрий, иттербий.

Элемент	Ильменит		Циркон		Лейкоксен		Тяжелая фракция	
	от	до	от	до	от	до	от	до
Кобальт	84,8	I52,9	29,2	30,9	22,9	78,0	40,2	49,9
Сурьма	нет	20,I	-	-	82,8	240,0	-	24,6
Скандий	83,0	I07,8	87,4	I32,0	II3,3	I64,4	80,3	96,5
Гафний	20,4	3I,8	6438,9	9630,I	[illegible]	225,I	I839,3	2803,6
Тантал	77,8	39,6	-	-	9I,I	I4I,6	50,4	65,6
Торий	47,2	I09,7	3I2,0	538,6	I73,4	3I2,6	448,9	2035,4
Уран	-	59,4	I99,7	4I7,8	нет	нет	I91,6	370,2
Лантан	20,6	43,9	4,0	26,0	239,I	7I4,8	II27,3	I660,3
Церий	47,8	I38,9	-	45,5	649,2	I762,8	2572,2	3656,0
Самарий	9,5	I3,9	26,7	48,5	37,5	I2I, 7	I95,9	325,0
Европий	-	3,3	-	6,8	I4,8	23,6	28,I	32,7
Иттербий	6,5	3I,4	234,5	426 4	35,I	57,8	I2I,9	263,5
Лютеций	-	25,3	75,4	I34,5	3,0	I0,6	22,I	36,9
Иттрий	-	700,0	-	600,0	-	400,0	-	-
Ниобий	-	600.0	-	-	-	600,0	-	-
Ванадий	-	I00,0	-	-	-	400,0	-	-

Рисунок 2 – Содержание элементов-примесей в рудных минералах Туганского месторождения по результатам нейтронно-активационного анализа, г/т [4]

Нерудная часть месторождения на 51 % состоит из мономинерального кварца и ещё примерно 4,5 % от общей массы сырья составляет каолин. На рисунке 2 представлена нетипичная проба минерального сырья. В отвальном кварцевом песке из примесных минералов присутствуют в незначительных количествах палыгорскит, циркон, рутил и магнетит. В качестве элементов-примесей в нём присутствуют (масс.%): кобальт (0,002), бериллий (0,01), хром (0,02), барий (0,02), стронций (0,01), свинец, медь, никель, иттрий (0,001), ванадий (0,004), торий (0,0004), тантал (0,002), гафний (0,0015), железо (0,5), скандий (0,0003).

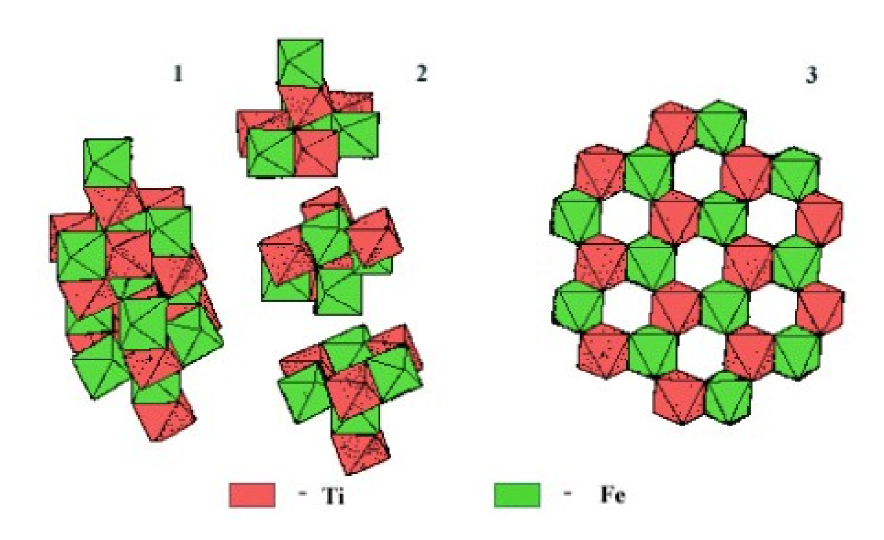
	Кварцевый песок		Каолинит				Эталонный каолинит
	№ 1	№ 2	Скв. 75	Скв. 77	Скв. 3081	Сводный	
SiO_2	82,28	85,58	58,14	53,9	62,42	51,0-67,0	43,10
TiO_2	1,91	0,34					0,41
Al_2O_3	6,65	9,54	22,44	20,4	22,46	14,0-27,0	39,28
Fe_2O_3	1,28	0,02	2,38	2,78	3,17	1,17-4,45	0,10
FeO	0,54	0,36					0,18
MgO	0,51	0,10					0,14
MnO	0,07	0,01					-
CaO	0,56	0,14	1,40	2,1	2,1	1,4-5,0	[illegible],30
Na_2O	0,59	0,08					0,16
K_2O	0,79	0,48					0,30
SO_3	0,2	0,01					
ZrO_2	0,52	0,03					
ППП	3,27	3,15	13,64	17,4	[illegible],86	8,12-13,8	13,49
H_2O	0,88	0,16					0,54
Σ	100,00	100,00	98,00	96,58	100,03		100,00

Рисунок 3 – Химический состав отвальных песков и глин Туганского месторождения [4]

Теоретический состав чистого ильменита ($FeTiO_3$): FeO – 47,34 мас.%; FeO_2 – 52,66 мас.%. Но этот состав непостоянен. Как правило присутствует Fe_2O_3, иногда в довольно больших количествах; а также Mg – так называемый пикроильменит, и Mn^{2+} — манганильменит. Из других примесей отмечались: Nb — в ильменитах из щелочных пород; V, Cr, Co, Ni — в ильменитах из основных пород; а также Sc, Zn, Sn, Ba, Sr, Y, Th [4].

Кристаллическая структура ильменита имеет тот же тип, что и корунд: атомы кислорода образуют плотнейшую

гексагональную упаковку, в октаэдрических пустотах её располагаются атомы металлов (Fe и Ti), но не во всех, а только в 2/3 (по так называемому «корундовому мотиву»), остальные пустоты (1/3) — вакантны. Fe и Ti в структуре распределены не равномерно (статистически), а послойно: O — Ti — O — Fe — O — Ti и т.д., вследствие чего симметрия ильменита понижена, по сравнению с корундом [5].



1 – структура из октаэдров двух типов (Fe и Ti); 2 – то же, отдельные слои; 3 – мотив структуры цельного слоя в профиле

1.2 Способы получения диоксида титана

Основными методами промышленного получения диоксида титана являются сернокислотный и хлоридный (Рисунок 5). Сернокислотный метод основан на обработке титановых концентратов (в основном используется ильменит $FeTiO_3$) и титановых шлаков серной кислотой с получением раствора титанил-сульфата $TiOSO_4$, который подвергают гидролизу с образованием гидроксида титана $Ti(OH)_2 \cdot nH_2O$, далее образовавшийся осадок прокаливают и получают порошок диоксида титана со структурой анатаза или рутила.

Хлоридный способ промышленного получения нанодисперсных порошков диоксида титана основан на высокотемпературных реакциях тетрахлорида титана в газовой фазе. Существуют два вида хлоридного способа: парофазный гидролиз и окисление.

В основе парофазного гидролиза лежит реакция:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl \qquad (1)$$

Окисление – более перспективный метод, позволяющий создать замкнутый цикл по хлору:

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2 \qquad (2)$$

Окисление начинается при 600 °С, но скорость реакции невелика. Для достижения нужных скоростей процесс проводят при 1300 °С.

Прогрессивным методом окисления является метод сжигание $TiCl_4$ в высокочастотном плазмотроне, где кислород воздуха предварительно ионизируют нагреванием до 2000 °С. Полученные частицы TiO_2 подвергают резкому охлаждению – «закалке» во избежание их роста, агрегации и спекания [6].

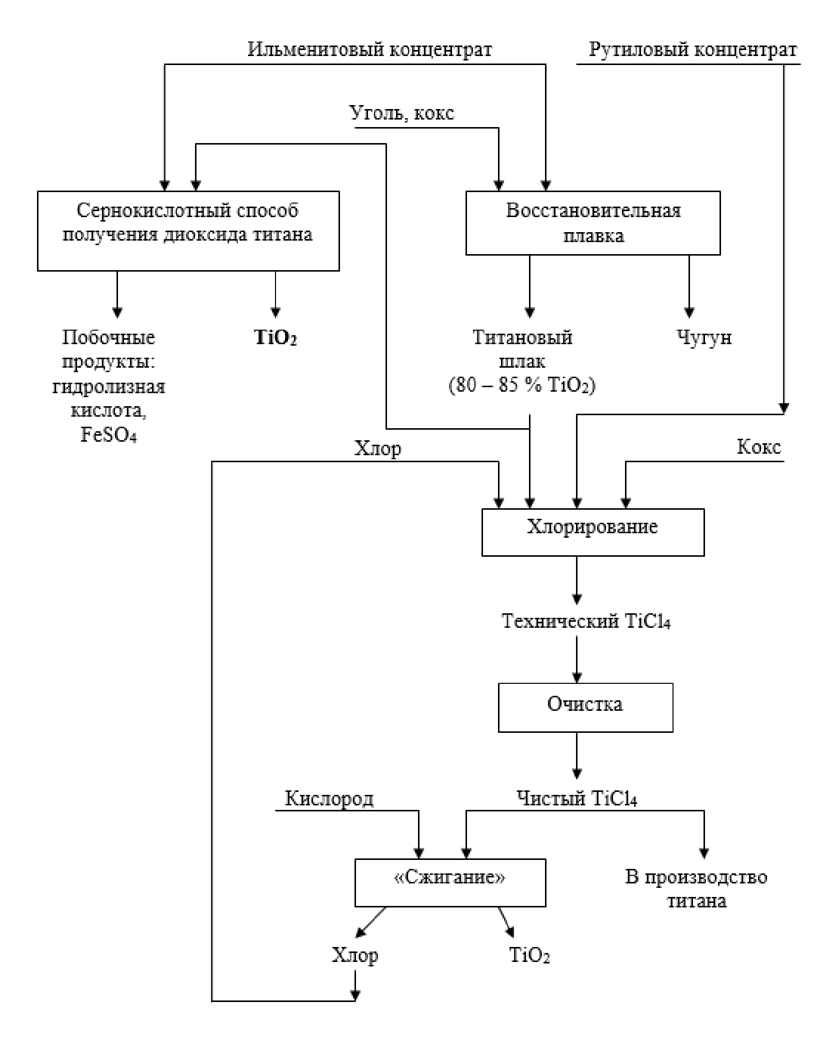


Рисунок 5 – Методы производства диоксида титана [7]

1.2.1 Сернокислотный метод получений диоксида титана

Включает следующие операции:

1) разложение концентрата серной кислотой;

2) очистку растворов от железа;

3) гидролитическое выделение метатитановой кислоты из сернокислого раствора;

4) прокаливание осадка с получением диоксида титана.

Разложение концентрата. Процесс ведут концентрированной серной кислотой (92 – 94) % или олеумом в стальных реакторах. Вследствие экзотермичности процесса после нагревания кислоты с измельченным концентратом до

(125 – 135) °C реакция проходит интенсивно с саморазогревом до (180 – 200) °C и заканчивается за (5 – 10) минут. Получающаяся полусухая масса («плав» содержит оксосульфат титана (IV) ($TiOSO_4 \bullet H_2O$)), $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ и (200 – 240) г/л активной H_2SO_4. Плав выщелачивают водой. Процессы, проходящие на этой стадии:

$$TiO_2 + H_2SO_{4конц} = TiOSO_4 \bullet H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2O_3 + H_2SO_{4конц} = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (4)$$

Очистка растворов от железа. Растворы содержат (110 – 120) г/л TiO_2 (в составе $TiOSO_4$), сульфаты железа $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ и 200 – 240 г/л активной H_2SO_4. Для чистки от основной массы железа восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} железной стружкой, а затем проводят кристаллизацию железного купороса $FeSO_4 \bullet 7H_2O$, охлаждая растворы до (-5 °C). В результате кристаллизации содержание железа в растворе понижается до ≈ 20 г/л [7].

Реакция процесса:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe_{струж} = 3FeSO_4 \quad (5)$$

$$FeSO_4 + 7H_2O = FeSO_4 \cdot 7H_2O \quad (6)$$

Побочный продукт производства (семиводный железный купорос) прокаливают до получения одноводного ($FeSO_4 \cdot H_2O$) и измельчают.

На этапе гидролиза образующиеся частицы гидролизата (гидратов диоксида титана) обладают высокой адсорбционной способностью, особенно по отношению к солям Fe^{3+}, именно по этой причине на предыдущей стадии трёхвалентное железо восстанавливается до двухвалентного. Варьируя условия проведения гидролиза (концентрацию, длительность стадий, количество зародышей, кислотность и т. п.) можно добиться

выхода частиц гидролизата с заданными свойствами, в зависимости от предполагаемого применения [8].

Осаждение метатитановой кислоты. Из растворов, содержащих оксосульфат титана, гидролитическим разложением выделяют метатитановую кислоту (гидратированный диоксид титана):

$$TiOSO_4 + 2H_2O = TiO_2 + H_2SO_4 \qquad (7)$$

Следует учитывать, что в действительности продукт гидролиза переменного состава, содержит, кроме TiO_2 и H_2O, значительные количества SO_3. Используют два способа проведения гидролиза: способ введения зародышей и способ разбавления.

При способе введения зародышей в раствор добавляют отдельно приготовленные зародыши в форме коллоидного раствора гидроксида титана в количестве ≈ 1 % от содержания TiO_2. После нагревания до кипения в осадок выпадает (95 – 96) % TiO_2.

В случае применения способа разбавления исходные растворы концентрируют выпариванием до содержания (240 – 260) г/л TiO_2 и затем нагретый раствор по определенному режиму разбавляют, вливая воду. При разбавлении раствора возникают зародыши – центры кристаллизации, а затем образуется осадок метатитановой кислоты.

Прокаливание метатитановой кислоты. Отфильтрованные и промытые осадки метатитановой кислоты прокаливают в барабанных печах длиной (40 – 60) м, футерованных высокоглиноземистым кирпичом, при максимальной температуре (850 – 1000) °C (в зависимости от назначения TiO_2), а используя такие добавки как оксид цинка, хлорид

титана, можно провести рутилизацию оксида. Помимо воды (гидроксид титана и гидраты оксида титана переходят в форму диоксида титана) при прокаливании удаляется содержащийся в осадках SO_3 и SO_2. В результате TiO_2 имеет нейтральную среду pH = 7 [7].

Сернокислотный метод производства диоксида титана из ильменита и титановых шлаков имеет ряд существенных недостатков — сложная многостадийная схема, высокий расход серной кислоты (Примерный расход основных материалов на производство из ильменитовых концентратов сернокислотным методом 1 т диоксида титана составляет, т: ильменитового концентрата, содержащего 42% TiO_2 –3,1; серной кислоты (моногидрат) – (4,0–4,5); железной стружки — 0,24), значительное количество которой непроизводительно расходуется на образование больших количеств отходов – сульфата железа (>3 т семиводного продукта на 1 т TiO_2), а также разбавленной (20 – 22) % и загрязненной примесями гидролизной серной кислоты [8].

1.2.2 Хлорные методы получения диоксида титана

1.2.2.1 Производство диоксида титана из тетрахлорида титана методом «сжигания»

Выплавка титанового шлака из ильменита.

Высокое содержание железа ((40 – 48) % FeO + Fe_2O_3) затрудняет получение хлорида титана из ильменита. При прямом хлорировании концентрата на образование хлорида

железа затрачивается много хлора, регенерация которого из хлорного железа затруднительна.

Для отделения железа проводят восстановительную плавку ильменита с получением чугуна и титанового шлака ((80 – 87) % TiO_2). Разделение титана и железа в этом процессе основано на большом различии сродства к кислороду у железа и титана.

Восстановительную плавку проводят в трёхэлектродных круглых электропечах мощностью (3,5 – 20) МВт, по устройству сходных с применяемым для плавки никеля, электротермии цинка или сталеплавильными. Температура передела (1650 – 1750) ^{o}С. Шихту готовят из концентрата (3 мм) и антрацита или газового угля (0,5 мм), в которых золы не должно быть больше соответственно (10 и 4) %. После перемешивания со связующим – сульфит-целлюлозным щелоком в обогреваемом смесителе шихту брикетируют на валковых прессах. Брикеты теплопроводнее порошка и снижают вынос пыли, но изготовление их обходится дорого, поэтому иногда они составляют только часть загрузки, дополняемую порошком или окатышами.

Задача плавки – получить богатый титановый шлак и чугун, переход железа в который ограничивают: FeO единственное вещество, позволяющее получить умеренно вязкий шлак, при недостатке его потребовался бы излишний перегрев. Чтобы избежать разбавления шлака и лишних расходов, флюсы применяют редко. В отличие от цветной и черной металлургии здесь над чугуном получается сплав титанатов, а не силикатов. Титанаты железа более

легкоплавки, чем окислы титана, особенно ильменит (1400 °С) и Fe_2TiO_4 (1395 °С), они в основном и снижают вязкость шлака.

Распределение железа и титана между чугуном и шлаком – функция разности сродства этих металлов к кислороду и зависит от парциального давления окиси углерода в порах шихты, определяемого расходом восстановителя и температурой.

При восстановлении ильменита в различных температурных интервалах протекают следующие реакции:

примерно до 1240 °С

$$FeO \bullet TiO_2 + C = Fe + TiO_2 + CO, \quad (8)$$

$$3\ TiO_2 + C = Ti_3O_5 + CO, \quad (9)$$

при 1270 – 1400 °С

$$2\ Ti_3O_5 + C = 3\ Ti_2O_3 + CO, \quad (10)$$

при 1400 – 1600 °С

$$Ti_2O_3 + C = 2\ TiO + CO. \quad (11)$$

В процессе плавки образуются сложные соединения, кристаллизующиеся при затвердевании шлака. Главное из них – аносовит, в основе которого промежуточный оксид Ti_3O_5. Состав аносовита можно представить общей формулой $m[(Mg,Fe,Ti)O \bullet 2TiO_2] \bullet n[(Al,Fe,Ti)_2O_3 \bullet TiO_2]$.

В анасовите титан находится в состояниях окисления Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ti^{2+}. Кроме анасовита, а также некоторых других сложных соединений в шлаках может присутствовать оксикарбонитрид Ti(C,O,N), который представляет собой твердые растворы TiC, TiO и TiN, обладающие однотипной кристаллической решеткой. Оксикарбонитрид образуется при температурах выше 1600 °С.

Низшие оксиды и особенно оксикарбонитрид повышают температуру плавления и вязкость шлаков. Эти параметры можно снизить добавками флюсов (CaO, MgO, Al_2O_3), однако стремятся проводить бесфлюсовую плавку для получения более богатых по TiO_2 шлаков.

Режим плавки включает загрузку шихты, набор электронагрузки до максимума, получение первичного шлака, его доводку, отстой и перегрев, выпуск шлака и чугуна.

Количество углерода в шихте рассчитывают так, чтобы получить шлак с содержанием (3 – 5) % FeO. Выплавить шлаки с содержанием FeO ниже 3 % трудно без добавок флюсов вследствие их тугоплавкости, обусловленной присутствием оксикарбида. При достаточном содержании FeO оксикарбид взаимодействует с ним по реакции:

$$TiC \bullet TiO + 3\,FeO = Ti_2O_3 + 3\,Fe + CO. \qquad (12)$$

Характерной особенностью получаемых титановых шлаков является то, что он рассыпается в процессе охлаждения на воздухе. Это объясняется окислением низших оксидов с образованием рутила. Это обстоятельство облегчает переработку титановых шлаков [7].

Хлорирование.

Диоксид титана реагирует с хлором по эндотермической реакции:

$$TiO_2 + 2\,Cl_2 = TiCl_4 + O_2. \qquad (13)$$

Даже при (800 – 1000) ^oC эта реакция протекает в незначительной степени вследствие малой величины константы равновесия ($2{,}24 \bullet 10^{-7}$). С достаточными скоростью

и выходом продукта при (700 – 900) °С хлорирование диоксида титана протекает в присутствии углерода:

$$TiO_2 + C + 2\ Cl_2 = TiCl_4 + CO_2. \qquad (14)$$

Константа равновесия этой экзотермической реакции $10^{14,2}$.

Роль углерода не сводится лишь к связыванию кислорода в CO_2 и CO. Молекулы хлора, сорбируясь на поверхности углеродистого материала (угля, кокса), активизируются – переходят в атомарное состояние. Участие атомарного хлора в реакциях хлорирования ускоряет их протекание.

Содержащиеся в шлаках низшие оксиды титана активно реагируют с хлором даже при отсутствии углерода уже при (300 – 400) °С:

$$2\ Ti_3O_5 + 2\ Cl_2 = TiCl_4 + 5\ TiO_2, \qquad (15)$$

$$2\ Ti_2O_3 + 2\ Cl_2 = TiCl_4 + 3\ TiO_2, \qquad (16)$$

$$2\ TiO + 2\ Cl_2 = TiCl_4 + TiO_2. \qquad (17)$$

Содержащиеся в шлаках оксиды железа, алюминия, кремния, ванадия и других элементов образуют летучие хлориды. По убывающей способности к взаимодействию с хлором оксиды можно расположить в ряд: $K_2O > Na_2O > CaO > (MnO, FeO, MgO) > TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2$. Оксиды, расположенные в ряду до TiO_2 в процессе хлорирования полностью переходят в хлориды, тогда как оксиды алюминия и кремния хлорируются лишь частично.

Процесс осуществляется в различных аппаратах: а) со статическим или неподвижным слоем шихты (шахтные электропечи, шахтные хлораторы); б) с жидкой ванной из расплавленных хлоридов щелочных или щелочноземельных

металлов (солевой хлоратор); в) с псевдокипящим слоем шихты [7].

Очистка тетрахлорида титана.

Очистка технического четыреххлористого титана проводится с целью окончательной очистки от растворенных в нем примесей. Содержание примесей в техническом $TiCl_4$ колеблется в пределах, %: Si – (0,01 – 0,3); Al – (0,01 – 0,1); Fe – (0,01 – 0,02); V – (0,01 – 0,3); $TiOCl_2$ – (0,04 – 0,5); $COCl_2$ – (0,005 – 0,15); Cl – (0,003 – 0,08); S – (0,01 – 0,08).

Химическая очистка $TiCl_4$ от окситрихлорида ванадия**.** Наибольшее распространение получили способы с применением в качестве реагентов медного или алюминиевого порошка. Очистка ректификацией затруднительна, так как у $TiCl_4$ и $VOCl_3$ близки температуры кипения (136 и 127 ^oC соответственно).

Очистка медным порошком – наиболее эффективный и универсальный метод, так как, кроме ванадия, медный порошок удаляет серу и частично органические соединения. Он сравнительно прост в аппаратурном оформлении, при этом медный порошок не образует соединений, загрязняющих $TiCl_4$. Восстановление протекает через стадию образования $CuTiCl_4$:

$$Cu + TiCl_4 = CuTiCl_4, \quad (18)$$

$$CuTiCl_4 + VOCl_3 = VOCl_2 + CuCl + TiCl_4. \quad (19)$$

Получаемые медно-ванадиевые осадки содержат, %: Ti 6 – 8; V 4 – 6; Cl 45, остальное – кислород и примеси других элементов.

Вследствие высокой стоимости медного порошка стали применять для восстановления порошок алюминия. В этом случае:

$$3\ TiCl_4 + Al = 3\ TiCl_3 + AlCl_3, \quad (20)$$

$$CuTiCl_4 + VOCl_3 = VOCl_2 + CuCl + TiCl_4, \quad (21)$$

$$TiOCl_2 + AlCl_3 = AlOCl \downarrow + TiCl_4\ , \quad (22)$$

$$TiCl_3 + VOCl_3 = VOCl_2 + TiCl_4. \quad (23)$$

Осадок, содержащий $VOCl_2$, $TiCl_3$, $AlCl_3$, направляется на извлечение ванадия.

Ректификация является наиболее эффективным методом из наиболее распространенных методов разделения и очистки веществ с заметно различающимся давлением паров при температуре процесса. Ректификацию тетрахлорида титана проводят в колоннах из нержавеющей стали с дырчатыми тарелками. На первой стадии отделяют тетрахлорид титана от примеси кремния (температура кипения $SiCl_4$ 58 ^oC) и других летучих примесей, поддерживая в верхней части колонны температуру паров (132 – 135) ^oC. Температура в кубе колонны (140 – 150) ^oC. Кубовый остаток, содержащий $TiCl_4$ и примеси высококипящих хлоридов и оксихлоридов, поступат во сторую колонну, в верхней части которой поддерживают температуру (134 – 135) ^oC, в нижней (137 – 138) ^oC. Отбираемый дистиллят – чистый тетрахлорид титана. Примеси высококипящих хлоридов остаются в кубовом остатке.

Очищенный тетрахлорид титана содержит (10^{-3} – 10^{-5}) % примесей (предел чувствительности спектрального анализа). Извлечение титана из технического тетрахлорида в очищенный 96 % [7].

1.2.2.2 Получение диоксида титана методом "сжигания"

Производство диоксида титана из тетрахлорида титана методом «сжигания» основано на реакции:

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2\ Cl_2. \qquad (24)$$

Эта реакция при (900 – 1000) °С протекает с достаточной скоростью. Получаемый хлор возвращают на хлорирование титанового сырья.

Известно несколько вариантов проведения процесса «сжигания». Рассмотрим два из них.

1) Реакцию проводят в камере, в которой установлена форсунка, куда поступают кислород и пары тетрахлорида титана, предварительно нагретые до (1000 – 1100) °С. На выходе из форсунки пары $TiCl_4$ реагируют с кислородом с образованием желто-зеленого пламени. Поток газа уносит частицы диоксида титана в пылевую камеру и рукавные фильтры. Отходящие газы, содержащие (80 – 85) % хлора, пригодны для использования в производстве $TiCl_4$. Основное затруднение при использовании способа состоит в необходимости предварительного нагрева реагирующих компонентов.

2) Применение плазмы в качестве источника тепла – наиболее перспективный метод. Целесообразно использовать высокочастотную плазменную горелку с факелом кислородной плазмы. В факел, имеющий температуру (6000 – 10000) °С, вводят пары тетрахлорида титана, которые при столь высокой температуре быстро реагируют с кислородом с образованием тонкодисперсного диоксида титана рутильной модификации.

Основные преимущества технологии получения диоксида титана из тетрахлорида титана по способу «сжигания» в сравнении с сернокислотным способом: технологическая схема

проще, капитальные затраты в 1,5 раза ниже; схема замкнута (хлор утилизируется), тогда как в сернокислотной схеме затруднительна утилизация гидролизной кислоты; диоксид титана более высокой чистоты, а качество получаемого из него пигмента выше, чем получаемого сернокислотным способом [7].

1.2.2.3 Получение диоксида титана жидкофазным гидролизом тетрахлорида титана

Метод основан на гидролизе тетрахлорида титана путем взаимодействия его паров с парами воды при нагревании. Рекомендуются как сравнительно низкие температуры – (300 – 400) °С, так и высокие – (900 – 1100) °С.

Исследования показали, что при температуре около 100 °С образуется оксо- и гидроксохлориды состава $TiOCl_2$ и $Ti(OH)_2Cl_2$. При повышении температуры их содержание в смеси уменьшается. При 900 °С получается диоксид титана с незначительным содержанием хлора и с лучшими пигментными свойствами.

Процесс протекает ступенчато:

$$TiCl_4 + H_2O = TiOCl_2 + 2HCl, \qquad (25)$$

$$TiOCl_2 + H_2O = TiO_2 + 2HCl. \qquad (26)$$

Суммарная реакция парофазного гидролиза:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl. \qquad (27)$$

Для полноты реакции необходим избыток паров воды в пределах (10 – 15) %. Для образования тонкодисперсного

продукта рекомендуется разбавление паров исходного тетрахлорида титана инертным газом, обычно азотом в отношении 6 – 12 объемов азота на один объем тетрахлорида титана. Температура реакции и продолжительность пребывания частиц в зоне высокой температуры должны строго регулироваться, так как при низкой температуре в продукте остается значительное количество хлора, а при длительном нагревании частиц происходит их укрупнение и ухудшение пигментных свойств. Для осуществления оптимальных условий технологии требуется не только подвод теплоты в зону реакции, но и предварительный нагрев исходных реагентов до высокой температуры. Испарение исходного тетрахлорида титана и воды производится в титановых испарителях. Очищенная парогазовая смесь, содержащая хлорид водорода, не прореагировавшие пары воды и азот, поступает в холодильник для конденсации концентрированной хлороводородной кислоты [9].

1.2.2.4 Получение диоксида титана методом селективного хлорирования

В источнике [10] рассматривается работа с сырьём, состав которого указан в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав ильменитового концентрата [10]

Элемент/оксид	Содержание, вес. %
TiO_2	51,8
Fe	35
FeO	35,33
Fe_2O_3	8,21
SiO_2	1,75
CaO	0,25
MgO	1,10
Al_2O_3	0,99
MnO	0,95
V_2O_5	0,25

В этом исследовании установлены оптимальные условия избирательного хлорирования ильменитового концентрата соляной кислотой, при котором железо удаляется в виде летучих хлоридов, а в остатке получается продукт, обогащённый диоксидом титана. Максимальное извлечение происходит при содержании в хлористом водороде 5 об.% воздуха (Рабочий газ) при линейной скорости (3 – 4) см/с, при температуре 700 °С, давлении около атмосферного и крупности частиц сырья (0,25 – 1) мм. Константы скорости при этих параметрах примерно составляют в кинетической области 0,0045, а в диффузионной – 0,0358.

Принципиальная технологическая схема и расчётные коэффициенты на 1 т технической TiO_2 представлены на рисунке 6.

Ильменитовый концентрат размалывается до размера частиц (0,25 – 1) мм и разгружается в печь хлорирующего обжига. Хлорирование происходит в течение (7 – 8) ч. Обдувкой рабочим газом. Хлорное железо конденсируется в холодной зоне печи или специальном конденсаторе, затем направляется в печь для термического гидролиза, где в присутствии паров воды и воздуха при 600 °C образуется чистая окись железа и хлористый водород. Образовавшиеся частицы окиси железа в циклоне отделяются от хлористого водорода, который при охлаждении поглощается водой в адиабатическом абсорбере.

После очистки и осушки HCl вновь поступает на обработку концентрата. Технический TiO_2 периодически или непрерывно извлекается из печи.

Данная схема предполагает повторное использование HCl, но из-за технологических потерь расход хлористого водорода превышает теоретический на 20 %.

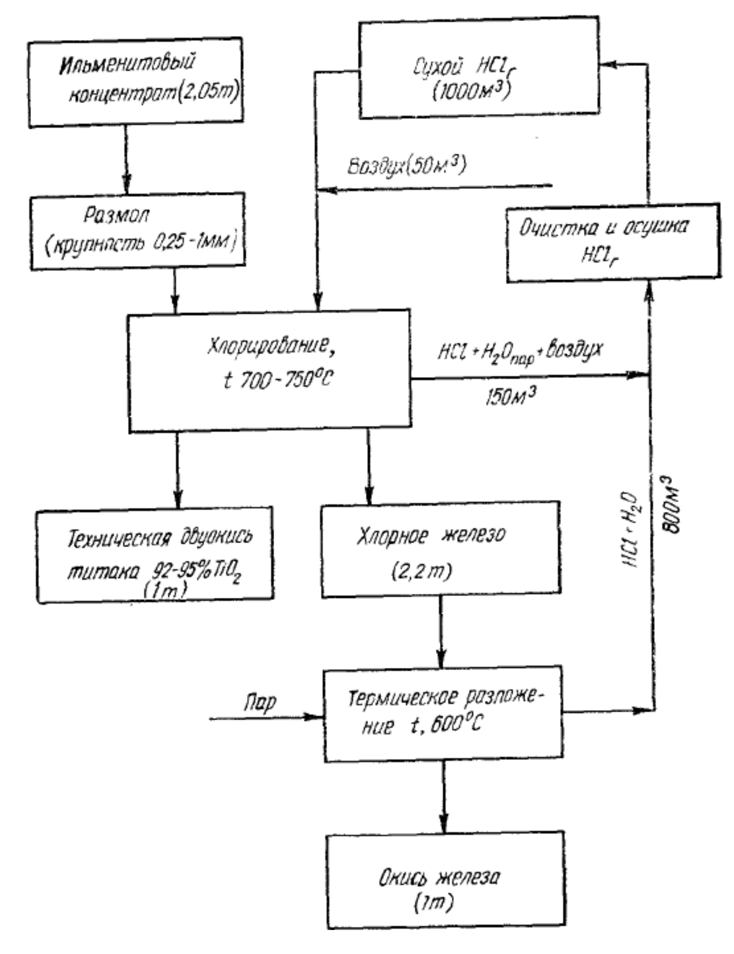


Рисунок 6 – Технологическая схема получения технической двуокиси титана методом селективного хлорирования [10]

Процессы, протекающие при обработке ильменитового концентрата хлорным водородом:

$$4FeTiO_3 + 12HCl_г + O_2 = 4FeCl_3 + 4TiO_2 + 6H_2O, \qquad (28)$$

$$FeTiO_3 + 2HCl_г = FeCl_2 + TiO_2 + H_2O, \qquad (29)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl_г = FeCl_3 + 3H_2O, \qquad (30)$$

$$TiO_2 + 4HCl_г = TiCl_4 + 2H_2O, \qquad (31)$$

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2, \qquad (32)$$

$$SiO_2 + 4HCl_г = SiCl_4 + 2H_2O, \qquad (33)$$

$$V_2O_5 + 6HCl_г = 2VOCl_3 + 3H_2O, \qquad (34)$$

$$Cr_2O_3 + 6HCl_г = 2CrCl_3 + 3H_2O, \qquad (35)$$

$$Al_2O_3 + 6HCl_г = 2AlCl_3 + 3H_2O, \qquad (36)$$

$$CaO + 2HCl_г = CaCl_2 + H_2O, \qquad (37)$$

$$MgO + 2HCl_г = MgCl_2 + H_2O, \quad (38)$$

$$MnO + 2HCl_г = MnCl_2 + H_2O, \quad (39)$$

$$Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 + 6HCl_г = 2FeCl_3 + 3TiO_2 + 3H_2O. \quad (40)$$

Из термодинамических исследований было выяснено, что реакции 29, 30, 32, 33, 34 и 35 протекать не будут при (700 – 800) °С. Однако, оказывается, что при добавлении в систему кислорода создаются более благоприятные условия, именно по этой причине в рабочий газ добавляют 5 об.% воздуха. Образование хлоридов марганца и кальция хоть и возможно, полного удаления их из зоны реакции невозможно ввиду их высоких температур кипения ($T_{кип}$ ($MnCl_2$) =1190 °С и $T_{кип}$ ($CaCl_2$) =1600 °С) [10].

Таким образом, хлорные методы по сравнению с сульфатным являются наиболее эффективными и менее ресурсно затратными. Компоненты, используемые для обработки ильменитового концентрата, такие как хлор и хлористый водород, можно повторно использовать в технологических схемах (Рисунок 5 и рисунок 6) в отличие от серной кислоты. Однако, наиболее перспективным методом среди хлорных является метод селективного хлорирования по той причине, что в других методах для использования ильменитового концентрата невозможно отказаться от стадии выплавки титанового шлака из ильменита с целью перевода оксида титана в рутильную форму, в отличии от данного.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Состав исследуемого материала

В ходе исследования были проведены качественный и количественный анализ с помощью рентгенофлуорисцентного анализа.

Качественный анализ показал содержание в ильменитовом концентрате Туганского месторождения наличие следующих элементов: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Zn, Pb, Y, Zr, La, Ce, Ba.

Результаты количественного анализа сведены в таблицу 2.

Оксиды	Содержание, %
TiO_2	53,3
Fe_2O_3	23,9
V_2O_5	4,8
MnO_2	1,004
Cr_2O_3	6,69
CeO_2	2,1
La_2O_3	0,39

Таблица 2 – Количественный анализ сырья

2.2 Эксперимент

Эксперимент заключался в проведении стадии выщелачивания без предварительной обработки исходного сырья, состоящий из частиц крупностью меньше 200 микрон. Основным выщелачиваетелем была соляная кислота [11] с концентрацией (35 – 38) %. Проводилось 2 опыта: с использованием концентрированной соляной кислоты и той же кислоты, но с меньшей концентрацией в присутствии хлорида

магния. Цель этих экспериментов – изучить влияние хлорида магния на вскрытие рабочего сырья.

В первом опыте отобрали навеску 5 грамм и поместили в стакан на 250 мл. Добавили в этот стакан 25 мл соляной кислоты концентрацией (35 – 38) %. Стакан с кислотой и навеской ильменита поставили на электроплитку, нагрели смесь до 98 °С (Рисунок 7). Выдержали данную смесь в течение 20 минут. Цвет жидкой фазы стал жёлтым. Затем разделили жидкую и твёрдую фазы на с помощью фильтровальной бумаги. Навеску ильменита после выщелачивания промыли дистиллированной водой, а промывочный раствор таким же образом отфильтровали и прилили к жёлтому раствору. Полученный раствор выпарили до сухого остатка на электроплитке. Обработанный ильменит поставили сушиться в муфельную печь в течение 1 часа при 250 °С.

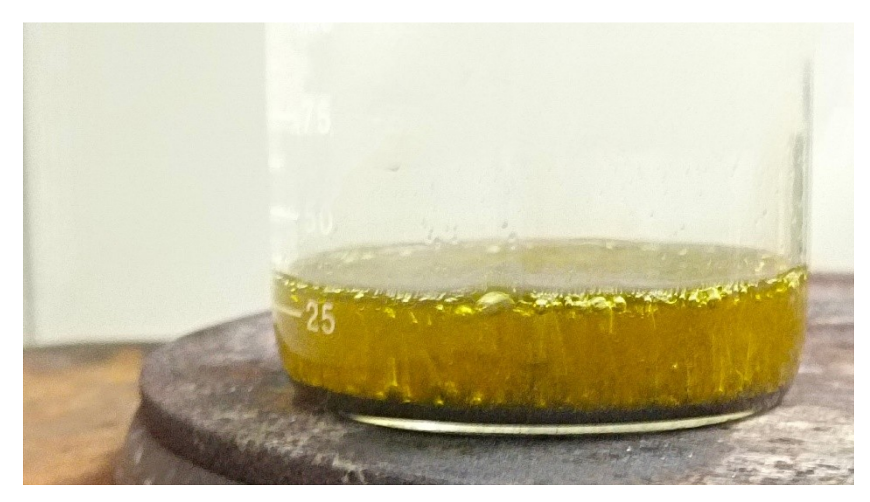


Рисунок 7 – Процесс выщелачивания соляной кислотой

Затем высушенный ильменит взвесили и проанализировали на количественное содержание железа с помощью рентгенофлуорисцентного анализа. Масса составила 4,41 г. Процентное содержание железа составило 7,66, если

переводить в оксид железа (III), то 21,8. Таким образом руда вскрылась на 11,8 %.

Во втором опыте навеску 5,03 г поместили в стакан на 250 мл. В стакан прилили раствор приготовленный из 18% HCl и 2,5 г $MgCl_2$. Стакан с раствором и навеской ильменита поставили на электроплитку, нагрели смесь до 98 ^oC. Выдержали данную смесь в течение 20 минут. Цвет жидкой фазы стал жёлтым. Затем разделили жидкую и твёрдую фазы на с помощью фильтровальной бумаги. Навеску ильменита после выщелачивания промыли дистиллированной водой, а промывочный раствор таким же образом отфильтровали и прилили к жёлтому раствору. Полученный раствор выпарили до сухого остатка на электроплитке. Обработанный ильменит поставили сушиться в муфельную печь в течение 1 часа при 250 ^oC.

Затем высушенный ильменит взвесили и проанализировали на количественное содержание железа с помощью рентгенофлуорисцентного анализа. Масса составила 4,77 г. Процентное содержание железа составило 7,76, если переводить в оксид железа (III), то 22,17. Таким образом руда вскрылась на 5,2 %.

Таким образом хлорид магния практически не повлиял на вскрываемость необработанного ильменита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной исследовательской работы был проведён литературный обзор по исследованию состава ильменита Туганского месторождения и по методам производства оксида титана (IV). Было установлено, что среди перечисленных способов его получения наиболее перспективным оказался хлоридный способ. Главной проблемой оказалось разделение хлорсодержащих соединений титана и железа в ходе переработки ильменита. Была проделана экспериментальная часть, в результате который был определён качественный и количественный состав ильменита Туганского месторождения. Также, были проверены 2 выщелачивателя, первый состоял из концентрированной соляной кислоты, а второй из менее концентрированной соляной кислотой и хлоридом магния. Очевидных различий между ними обнаружено не было.

В дальнейшем планируются исследования на стадии предварительной подготовки сырья, на стадии выщелачивания и на стадии разделения хлоридных соединений титана и железа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Степин, Б. Д. Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – Москва : Высшая школа, 1994. – 608 с. – ISBN 5-06-001740-0.

2. Амелина, Г. Н. Частные реакции титана. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса, обучающихся по специальности 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики» / Г. Н. Амелина, И. И. Жерин. – Томск : Томский политехнический университет, 2018. – 21 с. 3

3. ilmenite.ru / [Электронный ресурс] // ТГОК Ильменит РОСАТОМ : [сайт]. — URL: https https://vims-geo.ru/documents/514/14.50_Ахмадщин_Туганское_то_же_самое.pdf (дата обращения: 19.11.2023).

4. ПРИРОДОКОМПЛЕКС ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ / Сибирское отделение академии наук высшей школы ; под ред. А. И. Гончаренко. – Томск : Томский государственный университет, 1995. – 296 с.

5. Ильменит / [Электронный ресурс] // Естественно-научный музей Ильменского заповедника : [сайт]. — URL: https://museum.chelscience.ru/?page_id=2851 (дата обращения: 19.11.2023).

6. Горбачев, С. А. Диоксид титана. Повышение его фотокаталитической активности. / С. А. Горбачев, И. И. Осовская. – Санкт-Петербург : Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного

университета промышленных технологий и дизайна, 2019. – 24 с.

7. Металлургия редких металлов Конспект лекций / О. Н. Ковтун, Л. П. Колмакова, А. А. Колмаков, А. А. Дружинина. – Красноярск : Сибирский Федеральный Университет, 2008. – 255 с.

8. Технология производства диоксида титана, Сульфатный метод - Получение серной кислоты путем переработки отходов производства диоксида титана / [Электронный ресурс] // Stoodboks.net : [сайт]. — URL: https://studbooks.net/2289553/matematika_himiya_fizika/tehnologiya_proizvodstva_dioksida_titana (дата обращения: 19.11.2023).

9. Химическая технология неорганических веществ. В 2 т. Т. 1 / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Профирьева, Л. Г. Гайсин [и др.]. – Москва : "Высшая школа", 2002. – 688 с.

10. Белякова, Е. П. Солянокислотный метод переработки ильменитовых концентратов / Е. П. Белякова, А. А. Двернякова, Г. А. Широкова. – Киев : "Наукова думка", 1971. – 84 с.

11. ГОСТ 3118-77 : дата введения 1979. – Москва : ИПК издательство стандартов, 1997. – 13 с.